

10-0198722

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
G03F 7/004

(45) 공고일자 1999년 06월 15일

(11) 등록번호 10-0198722

(24) 등록일자 1999년 03월 02일

(21) 출원번호	10-1996-0011850	(65) 공개번호	특1996-0038483
(22) 출원일자	1996년 04월 19일	(43) 공개일자	1996년 11월 21일
(30) 우선권주장	95-93974 1995년 04월 19일 일본(JP)		
(73) 특허권자	토쿄오오카코교 가부시기가이샤 나카네 히사시		
(72) 발명자	일본국 카나가와켄 카와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반지 사토 미즈루 일본국 카나가와켄 요코하마시 아사히쿠 니시카와시마조 134-14 오오모리 카즈미 일본국 카나가와켄 요코하마시 코난쿠 세리가야 1조메 29-2 이시카와 키요시 일본국 카나가와켄 나카군 오오이소마찌 코마 2조메25-9 이구찌 에쓰코 일본국 토쿄도 마찌다시 주시조 1849-16 카네코 후미타케 일본국 카나가와켄 히라즈카시 히라즈카 2조메 43-17		
(74) 대리인	신중훈, 임옥순		

심사관 : 이처영

(54) 네가티브형 포토레지스트 조성물

요약

본 발명은 화학선에 대해 고감도를 발휘하고, 레지스트패턴 중에 고해상도를 부여하며, 또 레지스트 패턴층에 마이크로브리지의 발생없이 우수한 직각단면형상을 부여할 수 있는 신규의 화학증착형 네가티브형 포토레지스트조성물에 관한 것으로, 이 조성물은, (a)폴리(히드록시스티렌)계수지; (b)트리스(2,3-디트로모프로필)이소시아누레이트등의 화학선 조사에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물; 및 (c)우레아수지 및 멜라민수지등의 가교제를 각각 특정중량비로 함유해서 이루어지고, 상기 성분(a)로서의 폴리(히드록시스티렌)계수지는, 중량 평균분자량  $M_w$  대 수평균분자량  $M_n$  의 비율이 1.4를 초과하지 않는 분자량분포 분산도를 지니고, 분자량이 1000이하인 미중합모노머 및 올리고머의 저분자량부분을 실질적으로 함유하지 않는다.

영세서

[발명의 명칭]

네가티브형 포토레지스트조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은, 신규의 네가티브형 포토레지스트조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 마이크로브리지의 발생이 없고, 고해상도의 레지스트패턴층을 부여할 수 있는 고감도의 화학증착형 네가티브형 포토레지스트조성물에 관한 것이다.

잘 알려진 바와 같이, 반도체장치, 액정디스플레이패널 등의 각종 전자부품의 제작공정은, 포토레지스트 조성물을 사용하여 기판표면에 레지스트패턴층을 형성하는 포토리토그래피패턴공정을 포함하며, 이런 목적에 현재 적용되고 있는 포토레지스트조성물은, 화학선에 패턴노광된 영역의 레지스트층을 용해제거하도록 현상처리함으로써 포지티브형 레지스트패턴층을 얻는 포지티브형과, 패턴노광시 화학선에 미노광된 영역의 레지스트층을 용해제거하도록 현상처리함으로써 네가티브형 레지스트패턴층을 얻는 네가티브형으로 분류된다. 네가티브형 포토레지스트조성물로서는, 일본국 특개소 62-164045호에, 알칼리가용성수지, 화학선에 의한 조사에 의해 산을 발생하는 산발생제 및 가교제로 이루어진 화학증착형 네가티브형 포토레지스트조성물을 개시하고 있다.

상기 화학증착형 네가티브형 포토레지스트조성물에 있어서는, 화학선에 의한 조사에 의해 산발생화합물에서 발생한 산의 촉매활성을 이용함으로써 패턴상의 형성을 달성할 수 있어 일반적으로 감도가 높고, 알칼리현상액에 의한 현상처리를 통해 고해상도의 레지스트패턴층을 얻을 수 있으므로, 이런 형태의 포토레지스트 조성물은 패턴의 고미세성이 필수로 되고 있는 반도체장치 및 액정 디스플레이패널의 제조에 널리 사용되고 있다. 근년, 각종 전자기기의 소형화 및 반도체장치의 고집적화 경향에 따라, 포토레지스트조성물에 대해서 패턴의 감도 및 해상도를 더욱 향상시킬 것이 요구되고 있다.

한편, 화학선조사로 발생한 산의 촉매활성을 이용하는 화학증착형 포지티브형 포토레지스트조성물은 알려져 있는 바, 이런 형태의 조성물은, 수산기의 일부가 tert-부톡시카르보닐기 등의 산에 의해 해리할

수 있는 용해억제기로 치환된 폴리(히드록시스티렌)과, 화학선조사로 산을 발생할 수 있는 화합물인 산 발생제로 이루어진다. 이런 형태의 포토레지스트조성물에 있어 바람직한 수지성분은, 일본국 특개평 4-195138, 4-350657 및 4-350658호에 개시된 바와 같이, 분자량분포가, 중량평균분자량  $M_w$  대 수평균분자량  $M_n$ 의 비로 1.0-1.4인, 분산도가 낮은 중합체이다. 이처럼 분자량분포의 분산도가 낮은 폴리(히드록시스티렌)수지의 사용은, 레지스트층으로서 일반적으로 우수한 특성면에서 보아, 포지티브형 포토레지스트 조성물뿐만 아니라 화학 증폭형 네가티브형 포토레지스트조성물에 있어 바람직한 것임을 알 수 있다.

그러나, 이런 낮은 분산도의 중합체수지를 네가티브형 포토레지스트조성물에 사용하면, 마이크로브리지라 불리는 패턴라인사이의 브리지 현상으로 인해 현상처리에 의해 얻어진 레지스트패턴층에 다소 문제를 일으킨다.

또한, 종래의 화학증폭형 네가티브형 포토레지스트조성물은, 패턴공정의 고생산성을 달성하기 위해 충분히 높아야 하는 감도 및 반도체장치와 액정디스플레이패널의 고집적도를 달성하기 위해 충분히 높아야 하는 패턴해상도면에 있어, 항상 만족스러운 것은 아니었다.

따라서, 본 발명의 목적은, 낮은 분산도의 폴리(히드록시스티렌)수지의 사용에 의한 종래기술의 상술한 문제점과 결점에 비추어서, 마이크로브리지현상이 일어나지 않고, 고해상도의 레지스트패턴층을 부여할 수 있는, 신규의 개선된 고감도의 화학증폭형 네가티브형 포토레지스트조성물을 제공하는 것이다.

즉, 본 발명으로 제공되는 화학증폭형 네가티브형 포토레지스트조성물은, (a) 중량평균분자량이 2,000-25,000 이고, 중량평균분자량  $M_w$  대 수평균분자량  $M_n$ 의 비가 1.4를 초과하지 않는 분자량분포의 분산을 지니는 폴리(히드록시스티렌)계 수지 100 중량부; (b) 화학선조사에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물 0.5-20 중량부; 및 (c) 가교제 3-70 중량부로 이루어지고, 성분(a)로서의 폴리(히드록시스티렌)계 수지가, 분자량이 1000이하인 미중합 단량체 및 올리고머를 함유하지 않는 균일 혼합물이다.

본 발명의 포토레지스트조성물에 있어 알칼리가용성수지로서의 성분(a)는, 중량평균분자량이 2,000-25,000 이고, 중량평균 분자량  $M_w$  대 수평균분자량  $M_n$ 의 비, 즉,  $M_w/M_n$ 이 1.4를 초과하지 않는 분자량분포의 분산을 지니는 폴리(히드록시스티렌)계 중합체수지인 막형성제이다. 분산도가 너무 크면, 즉, 분자량분포가 너무 넓으면, 레지스트패턴층의 특성이 열화되고, 중량평균분자량이 너무 작으면, 마이크로브리지의 발생이 억압되는 반면, 중량평균분자량이 너무 크면 패턴해상도에 역효과가 야기된다. 특징적으로는, 폴리(히드록시스티렌)계 수지는 분자량이 1000이하인 미중합모노머 및 올리고머를 지니지 않아야 하며, 이런 제한내에 속하는 올리고머는, 폴리(히드록시스티렌)계 수지가 분자량이 120인 히드록시스티렌의 단독중합체인 경우의 다이머에서 옥타머를 포함한다.

본 발명의 포토레지스트조성물에 있어 성분(a)로서 적합하고, 미반응모노머 및 올리고머를 지니지 않는 폴리(히드록시스티렌)계 중합체수지는, 유기용매중에서의 분자량이 다른 중합체분자의 용해도차를 활용하는 분별용매추출법 및 컬럼크로마토그래피법등의 적합한 분별법에 의해 저분자량부분을 제거하도록 분별처리한 폴리(히드록시스티렌)계 수지의 상용품으로부터 제조할 수 있다. 전자의 분별용매추출법은 후자의 방법에 비교하여 공정이 간단하고, 저 분자량 부분의 제거가 효율적이며, 신뢰할 수 있기 때문에 바람직하다.

분별용매추출법은, 출발물질인 폴리(히드록시스티렌)계 수지를 락트산에틸, N-메틸피롤리돈, 디메틸 아세트아미드, 디메틸포름아미드, 메틸알콜, 에틸알콜 등의 극성유기용매에 용해시켜 제조한 용액에, n-펜탄, n-헥산, n-옥탄, 2-메틸펜탄 등의 지방족 비극성탄화수소용매를 혼합한 후, 그 혼합물을 충분히 교반하고, 방치하여 극성용매의 용액과 탄화수소용매의 용액으로 상분리를 행함으로써 실행된다. 전자의 극성유기용매용액을 취하여 증발에 의해 용매를 제거하여 중합체수지를 얻거나, 또는, 용액을 물 등의 중합체의 비용매에 부어 저분자량부분이 없는 소정의 폴리(히드록시스티렌)계 수지로서 중합체를 석출시킨다.

이렇게 얻어진 폴리(히드록시스티렌)계 수지의 중량평균분자량은, 분자량을 알고 있는 폴리스티렌수지를 기준으로 하여 겔침투크로마토그래피(GPC)법으로 구할 수 있다. 분자량분포의 분산도 또는 폭은  $M_w/M_n$ 로 표현되며 여기서,  $M_w$ 는 중량 평균분자량,  $M_n$ 은 수평균분자량이다. 또한, GPC법은 수지중에서의 미중합모노머 및 올리고머의 부재를 확인하는데도 적합하다.

본 발명의 포토레지스트조성물의 성분(a)로서의 폴리(히드록시스티렌)계 수지는 폴리(히드록시스티렌)단독중합체수지 및 히드록시스티렌과 다른 메틸렌성 불포화모노머화합물, 특히, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 4- 및 2-메틸스티렌, 4-메톡시스티렌, 4-클로로스티렌 등의 스티렌 화합물인 코모노머로서의 다른 스티렌모노머와의 공중합체수지를 들 수 있다. 이들 코모노머 화합물은 단독 또는 필요에 따라 2종류이상의 조합으로 사용될 수 있다. 폴리(히드록시스티렌)계 수지가 이런 공중합체일 경우, 모노머단위의 70% 이상은 히드록시스티렌단위이어야 한다. 또한, 히드록시스티렌부분의 물분율이 70% 이상인, 조건하에 폴리(히드록시스티렌)와 성분(a)로서의 이들 코모노머화합물의 중합체와의 조합 또는, 수산기의 일부를 산의 존재하에 분해될 수 있는 알칼리용해 억제기로 치환시킨 폴리(히드록시스티렌)계 수지를 사용하는 것이 적합하다.

상기 알칼리용해억제기로는, tert-부틸기, tert-부톡시카르보닐기, tert-아밀옥시카르보닐기, 1-에톡시에틸기, 1-에톡시프로필기, 테트라히드로피라닐기, 테트라히드로푸라닐기, 벤질기 및 트리메틸실릴기를 들 수 있고, 특히 이들에 한정되는 것은 아니며, 이들중, 산분해성과 알칼리용해억제력간의 좋은 균형과, 성분(a)로서의 폴리(히드록시스티렌) 수지로 구성된 레지스트패턴층의 우수한 단면형상면에서 보아 tert-부톡시카르보닐기가 바람직하다. 이들 알칼리용해성억제기에 의한 폴리(히드록시스티렌) 수지의 치환율은 출발물질인 폴리(히드록시스티렌)계 수지의 수산기의 1-45%, 바람직하게는 5-15%이다. 치환율이 너무 높으면 수지의 알칼리용해성이 지나치게 감소하여 미노광영역의 레지스트층의 불완전한 제거로 인해 알칼리현상액의 현상처리에 의한 패턴형성에 어려움이 발생하게 된다.

또한, 성분(a)로서의 폴리(히드록시스티렌)계 수지는 일부의 수산기를, 벤젠술포닐기, 4-아세트아미노벤젠술포닐기, 4-클로로벤젠술포닐기, 나프틸벤젠술포닐기, 벤젠카르보닐기, 4-아세트아미노벤젠카르보닐기, 4-클로로벤젠카르보닐기, 나프틸벤젠카르보닐기 등으로 치환하여 수산기를 술포산에스테르가 혹은



카르복실산 에스테르기로 전환시킬 수 있다. 이들 기에 의한 폴리(히드록시스티렌) 수지의 치환율은, 종 발물질인 폴리(히드록시스티렌) 수지의 수산기의 0.5~50%, 바람직하게는 10~30% 범위이다. 치환율이 너무 높으면, 수지의 알칼리용해성이 지나치게 감소하여 미노광영역의 레지스트층의 불완전한 제거로 인해 현상처리에 의한 패턴형성에 어려움이 발생하게 된다.

본 발명의 포토레지스트조성물의 성분(b)는, 화학선에 의한 조사에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물로, 중래 화학중족형 네가티브형 포토레지스트조성물에 사용된 화합물중에서 임의로 선택할 수 있다.

본 발명의 조성물에 있어 산 발생제로서 적합한 화합물의 예로는, 비스(p-톨루엔술포닐)디아조메탄, 비스(1,1-디메틸에틸술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(2,4-디메틸페닐술포닐)디아조메탄등의 비스(술포닐)디아조메탄화합물 ; p-톨루엔술포산, 2-니트로벤질, p-톨루엔술포산, 2,6-디니트로벤질 등의 니트로 벤질화합물 ; 피로갈콜트리메실레이트, 피로갈콜트리토실레이트 등의 술포산 에스테르화합물 ; 디페닐요도늄헥사플루오로포스페이트, (4-메톡시페닐)페닐요도늄 트리플루오로메탄 술포네이트, 비스(p-tert-부틸페닐)요도늄 트리플루오로메탄 술포네이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로포스페이트, (4-메톡시페닐)디페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, (p-tert-부틸페닐)디페닐술포늄 트리플루오로메탄 술포네이트등의 요도늄 ; 벤조인 토실레이트, α-메틸벤조인 토실레이트 등의 벤조인 토실레이트화합물 ; 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[2-(2-푸릴)에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[2-(5-메틸-2-푸릴)에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[2-(3,5-디메톡시페닐)에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[2-(3,4-디메톡시페닐)에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(3,4-메틸렌디옥시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(1,3-디브로모프로필)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(2,3-디브로모프로필)-1,3,5-트리아진, 트리스(2,3-디브로모프로필)이소시아누레이트 등의 할로겐할유트리아진화합물을 들 수 있고, 이들중에서, 할로겐할유트리아진화합물이 바람직하며, 특히 배합된 조성물의 고감도면에서 보아 트리스(2,3-디브로모프로필)이소시아누레이트가 더욱 바람직하다. 이들 화합물은 단독으로 또는 필요에 따라 2종류 이상 조합해서 사용할 수 있다.

본 발명의 포토레지스트조성물에서 성분(c)는 가교제로서 가능하며, 수산기 또는 알콕시기를 지니는 아미노수지, 알콕시기를 지니는 벤젠화합물 및 비페놀성수산기 혹은 알콕시기를 지니는 페놀화합물에서 선택할 수 있다. 수산기 또는 알콕시기로 치환된 아미노수지로는, 엘라민수지, 우레아수지, 구아나민수지, 글리콜우릴-포름알데히드수지, 숙신아미드-포름알데히드수지, 에틸렌우레아-포름알데히드수지 등을 들 수 있고, 이들 아미노수지는 비등수중에서 포름알데히드를, 각각, 엘라민, 우레아, 구아나민, 글리콜우릴, 숙신아미드 또는 에틸렌우레아와 반응시켜 메틸올화하고, 필요에 따라, 저급알콜과의 반응으로 알킬화함으로써 용이하게 제조할 수 있다. 이들 아미노수지는 상표명 Nikalac Mx-750, Nikalac Mw-30, Nikalac Mx-290(각각, Sanwa Chemical Co. 제품)하에 판매되는 상품으로서 구입해서 사용할 수 있다.

알콕시기를 지니는 벤젠화합물은, 1,3,5-트리스(메톡시메톡시)벤젠, 1,2,4-트리스(이소프로폭시메톡시)벤젠, 1,4-비스(sec-부톡시메톡시)벤젠 등을 들 수 있고, 비페놀성수산기 또는 알콕시기를 지니는 페놀화합물은 2,6-디히드록시메틸-p-크레졸, 2,6-디히드록시메틸-p-tert-부틸페놀 등을 들 수 있다.

가교제로서의 이들 화합물은 단독으로 또는 필요에 따라 2종이상 조합해서 사용할 수 있다. 상기 화합물중에서, 배합된 포토레지스트조성물에 의해 말화된 우수한 해상도면에서 보아 우레아수지 및 엘라민수지에서 유도된 것이 바람직하다. 특히, 성분(c)는 우레아수지와 엘라민수지가 중량비 80:20~99:1로 조합된 것이 더욱 바람직하다.

본 발명의 포토레지스트조성물에 있어 성분(b)와 (c)의 양은 성분(a)의 양에 의거하여 특정범위로 선택된다. 예를 들어, 성분(a) 100중량부에 대해 각각 성분(b)의 양은 0.5~20중량부이고, 성분(c)의 양은 3~70중량부이다. 성분(b)의 양이 너무 작으면 포토레지스트조성물은 고감도를 부여할 수 없는 반면, 양이 너무 많으면, 포토레지스트조성물의 균일성이 감소하게 된다. 또, 성분(c)의 양이 너무 작으면, 포토레지스트조성물의 균일성이 감소하게 된다. 또, 성분(c)의 양이 너무 작으면, 포토레지스트조성물은 우수한 패턴 형성성을 부여할 수 없는 반면, 양이 너무 많으면, 포토레지스트조성물의 형성성이 감소하게 된다.

본 발명의 포토레지스트조성물은, 필요에 따라, 상술한 기본성분외에, 이들과 상용성을 지니는 각종 첨가제, 즉, 레지스트층의 특성을 향상하기 위해 보조수지, 가소제, 안정제 및 계면활성제, 현상처리하여 얻은 레지스트패턴층의 가시성을 증가시키기 위한 착색제, 화학선에 대한 포토레지스트조성물의 감도를 증가시키기 위한 감광제, 열레이선억제제로서 기능하는 염료등을 임의로 혼합할 수 있다.

본 발명의 포토레지스트조성물은 상술한 기본성분 및 임의성분을 적당한 유기용매에 용해하여 제조한 용액형태로 사용하는 것이 유익하다. 적당한 유기용매의 예로는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산, 이소부틸메틸케톤, 이소아밀 메틸케톤, 2-헥탄논, 1,1,1-트리메틸아세톤 등의 케톤화합물 ; 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 디에틸렌글리콜 및 이들의 모노아세테이트 및 이들의 모노아세테이트모노에테르, 예를 들면 모노아세테이트의 모노에틸, 모노에틸, 모노프로필, 모노이소프로필, 모노부틸 및 모노페닐에테르 등과 같은 다가알콜 및 이들의 유도체 ; 디옥산 등의 환상에테르 ; 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 피로브산메틸, 피로브산에틸, 3-메톡시프로피온산에틸등의 에스테르를 들 수 있고, 이들 유기용매는 단독 또는 필요에 따라 2종이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

이하, 본 발명의 상술한 네가티브형 포토레지스트조성물을 사용하여 미세패턴을 형성하는 방법에 대해 설명한다. 즉, 반도체단결정실리콘이 웨이퍼등의 기판을 스피너드의 적합한 도포기를 사용하여 용액형태의 포토레지스트조성물을 도포하고, 건조하여 화학선에 감도를 지니는 포토레지스트층을 형성하고, 레지스트층을 g선 자외선, i선 자외선, 원자외선, 엑시머레이저빔 및 x선 등의 화학선에 패턴노광시키거나 소정의 패턴을 따라 전자빔을 조사하여 레지스트층에 잠상을 형성하고, 현상액으로서 테트라메틸암모늄 히드록시드 또는 콜린 등의 유기알칼리리화합물을 2~10wt% 함유하는 알칼리수용액을 사용하여 현상처리한다. 레지스트층은 상기 현상액에 의해 화학선에 미노광된 영역에서 선택적으로 용해제거되고, 패턴



노광영역에서, 우수한 직각단면형상을 지니는 레지스트패턴층을 남겨놓는다. 특징적으로는, 이렇게 얻어진 레지스트미세패턴층은 마이크로브리지의 형성에 기인한 문제점이 없고, 패턴의 고해상도 및 화학선에 대한 고감도를 지니, 본 발명의 포토레지스트조성물은 각종 반도체장치, 액정디스플레이패널 등의 제작에 있어 미세패턴작업에 유용하다.

다음에, 본 발명의 네가티브형 포토레지스트조성물에 대해 실시예를 통해 상세히 설명하나, 본 발명은 이를 예에 의해 한정되는 것은 아니다. 먼저, 본 발명의 조성물에 있어서의 성분(a)로서 적합한 폴리(히드록시스티렌) 수지의 제조방법에 대해 설명한다.

#### [제조예]

중량평균분자량이 20,000이고, 분자량 분포의 분산도  $M_w/M_n$ 이 1.1인 폴리(히드록시스티렌) 수지(1000이하의 분자량을 지닌 미중합모노머 및 올리고머는 수중량%이하로 함유함)(VP-20000, Nippon soda, co. 제품) 10.0g을 락트산에틸 40g에 용해시켜 제조한 용액을 분액깔때기에 취해, n-헥산 150g을 혼합하고, 이 혼합물을 격렬하게 흔든 다음 방치하여, 상층의 n-헥산용액과 하층의 락트산에틸용액으로 상분리 하였다. 상층의 n-헥산용액을 버리고, 하층의 락트산에틸용액을 n-헥산 150g과 혼합한 뒤 혼합물을 격렬하게 흔들었다.

상기 n-헥산에 의한 분별추출법을 4번 반복해서 행하고, 마지막으로 얻는 락트산에틸용액을 락트산에틸의 증발과 메틸알콜의 첨가를 반복함으로써 용매를 메틸알콜로 교체하였다. 얻어진 메틸알콜용액을 다량의 물에 적하하여 중합체를 석출시키고, 모은후 순수로 세정하고 건조하여, GPC법에 의해 확인한 바, 분자량 1000 이하의 미중합된 히드록시스티렌모노머와 올리고머를 실질적으로 지니지 않는 폴리(히드록시스티렌) 수지를 얻었다. 출발물질인 수지에서 저분자량부분의 많은 함량은 비교적 낮았기 때문에, 중량평균분자량과 분자량분포분산에 있어 현저한 변화는 발견되지 않았다.

#### [실시예 1]

상기 방법으로 얻은 폴리(히드록시스티렌)수지 2.0g과 우레아수지(Mx-290, Sanwa Chemical CO. 제품) 0.5g을 락트산에틸 14g에 용해시키고, 트리스(2,3-디브로모프로필)이소시아누레이트 0.2g을 더욱 첨가함으로써 네가티브형 포토레지스트용액을 제조하였다.

6인치 반도체 실리콘웨이퍼를 헥사메틸디실라잔증기분위기 중에서 7분간 유지하여 표면처리한 후, 상기 제조한 포토레지스트용액으로 스피너상에서 3000rpm으로 30초간 회전시켜 도포한 다음, 100°C 열판상에서 90초간 건조하여 두께가 0.7 $\mu$ m인 레지스트층을 형성하였다. 이 레지스트층을 축소 투영노광기(Model NSR-2005EX 8a, Nikon CO. 제조)에 의해 라인앤드스페이스포토마스크를 개재하여 액시머 레이저빔으로 패턴조사하고, 130°C에서 90초간 후 노광배이킹처리하고, 테트라메틸암모늄히드록시드 2.38wt%를 함유하는 현상제 수용액으로 퍼들형 현상기내에서 23°C에서 65초간 현상하여 레지스트패턴층을 얻었다.

이렇게 형성된 레지스트패턴층의 해상도는, 0.28 $\mu$ m라인폭의 라인앤드스페이스패턴의 우수한 해상이 얻어져 아주 미세하고, 레지스트패턴층은 마이크로브리지의 발생이 없고, 기판표면상에 직립한, 우수한 직각단면형상을 지녔다. 또, 포토레지스트조성물의 감도를 나타내는 패턴용 최소노광량은 50mJ/cm<sup>2</sup>였다.

#### [실시예 2]

폴리(히드록시스티렌)수지의 양을 2.0g에서 2.25g으로 늘리고, 우레아수지의 양을 0.5g에서 0.225g으로 감소시키고, 멜라민수지(Mx-750, Sanwa Chemical CO. 제품) 0.008g을 첨가한 이외에, 포토레지스트용액의 조성 및 레지스트패턴층의 제조공정은 실질적으로 실시예 1과 동일하였다.

이렇게 형성된 레지스트패턴층은, 0.24 $\mu$ m라인폭의 라인앤드스페이스패턴의 우수한 해상이 얻어져 해상도가 아주 미세하고, 레지스트 패턴층은 마이크로브리지의 발생이 없고, 기판표면상에 직립한, 우수한 직각단면형상을 지녔다. 또, 포토레지스트조성물의 감도를 나타내는 패턴용의 최소노광량은 30mJ/cm<sup>2</sup>였다.

#### [비교예]

저분자량부분이 없는 폴리(히드록시스티렌)수지를 분자량이 1000이하인 저분자량부분이 2wt%인 상용의 폴리(히드록시스티렌) 수지(VP-20000)의 동일량으로 교체한 이외에 포토레지스트용액의 조성 및 레지스트패턴층의 제조공정은 실질적으로 실시예 1과 동일하였다. 이렇게 형성된 레지스트패턴층은 0.28 $\mu$ m라인폭의 라인 앤드스페이스패턴의 우수한 해상이 얻어져, 해상도가 아주 미세하고, 레지스트패턴층은 기판표면상에 직립한 직각단면형상을 지녔으나, 마이크로브리지의 발생이 검출되었고 포토레지스트조성물의 감도를 나타내는 패턴용의 최소노광량은 50mJ/cm<sup>2</sup>였다.

#### (57) 청구의 범위

청구항 1. (a) 중량평균분자량이 2000~25,000이고, 중량평균분자량  $M_w$ 대 수평균분자량  $M_n$ 의 비가 1.4를 초과하지 않는 분자량분포의 분산을 지니는 폴리(히드록시스티렌)계 수지 100중량부; (b) 화학선조사에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물 0.5~20 중량부; 및 (c) 가교제 3~70중량부로 이루어지고, 상기 성분(a)으로서의 폴리(히드록시스티렌)계 수지가, 분자량이 1000이하인 미중합모노머 및 올리고머를 함유하지 않는 균일혼합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 화학증폭형 네가티브형 포토레지스트조성물.

청구항 2. 제1항에 있어서, 상기 성분(a)로서의 폴리(히드록시스티렌)계 수지는, 폴리(히드록시스티렌)수지, 히드록시스티렌과 수산기를 지니지 않는 스티렌 화합물과의 공중합체수지 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 화학증폭형 네가티브형 포토레지스트조성물.

청구항 3. 제2항에 있어서, 히드록시스티렌과 수산기를 지니지 않는 스티렌 화합물과의 공중합체수지에 있어 히드록시스티렌단위의 몰분율이 70%이상인 것을 특징으로 하는 화학증폭형 네가티브형 포토레지스트조성물.

청구항 4. 제2항에 있어서, 상기 수산기를 지니지 않는 스티렌 화합물은, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 2-메틸스티렌, 4-메톡시스티렌 및 4-클로로스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 화학종폭형 네가티브형 포토레지스트조성물.

청구항 5. 제1항에 있어서, 상기 성분(b)로서의 화학선조사에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물은 트리스(2,3-디브로모프로필)이소시아누레이트인 것을 특징으로 하는 화학종폭형 네가티브형 포토레지스트 조성물.

청구항 6. 제1항에 있어서, 상기 성분(c)로서의 가교제는 우레아수지, 멜라민 수지 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 화학종폭형 네가티브형 포토레지스트조성물.

청구항 7. 제6항에 있어서, 상기 성분(c)로서의 가교제는 우레아수지와 멜라민 수지의 중량비 80:20~99:10이 조합인 것을 특징으로 하는 화학종폭형 네가티브형 포토레지스트 조성물.

